






CATALYTIC COATING FOR THE HYDROGENATION OF MALEIC ANHYDRIDE AND RELATED COMPOUNDS TO GIVE gamma -BUTYROLACTONE, TETRAHYDROFURAN AND DERIVATIVES THEREOF**Publication number:** WO0247815**Publication date:** 2002-06-20**Inventor:** BORCHERT HOLGER (DE); SCHLITTER STEPHAN (DE); FISCHER ROLF-HARTMUTH (DE); ROESCH MARKUS (DE); STEIN FRANK (DE); RAHN RALF-THOMAS (DE); WECK ALEXANDER (DE)**Applicant:** BASF AG (DE); BORCHERT HOLGER (DE); SCHLITTER STEPHAN (DE); FISCHER ROLF-HARTMUTH (DE); ROESCH MARKUS (DE); STEIN FRANK (DE); RAHN RALF-THOMAS (DE); WECK ALEXANDER (DE)**Classification:****- international:** *B01J23/72; B01J23/80; B01J23/89; B01J37/02; C07B61/00; C07D307/08; C07D307/33; C07D315/00; B01J23/76; B01J23/72; B01J23/76; B01J23/89; B01J37/00; C07B61/00; C07D307/00; C07D315/00; (IPC1-7): B01J23/72; B01J23/76; B01J23/78; B01J23/80; B01J23/83; B01J23/89; C07D307/08; C07D307/32; C07D315/00***- European:** *B01J23/72; B01J23/80; B01J23/89F; B01J37/02C6B; C07D307/08; C07D307/32C; C07D315/00L5***Application number:** WO2001EP14387 20011207**Priority number(s):** DE20001061555 20001211**Also published as:** US7217679 (B2)
 US2004029728 (A1)
 EP1351763 (A0)
 DE10061555 (A1)
 CN1479650 (A)**Cited documents:** DE19623413
 EP0714700
 US4259211
 WO9935139
 EP0404408
more >>[Report a data error here](#)**Abstract of WO0247815**

The invention relates to a catalyst for the hydrogenation of C4 dicarboxylic acids and/or derivatives thereof, preferably maleic anhydride, in the gas phase, characterised in that said catalyst comprises 5 to 100 wt %, preferably 40 to 90 wt % copper oxide and 0 to 95 wt %, preferably 10 to 60 wt % of one or more metals, or compounds thereof, from the group comprising Al, Si, Zn, Pd, La, Ce, elements of groups III A to VIII A and of groups I A and II A as active mass and said mass is deposited on an inert support in the form of a thin layer.

~~~~~  
Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. Juni 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/47815 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: **B01J 23/72**,  
23/76, 23/80, 23/83, 23/89, C07D 307/08, 307/32, 315/00,  
B01J 23/78

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14387

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. Dezember 2001 (07.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 61 555.4 11. Dezember 2000 (11.12.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BORCHERT, Holger** [DE/DE]; Am Hasenlauf 25, 67591 Offstein (DE).  
**SCHLITTER, Stephan** [DE/DE]; Mainstrasse 2,  
67117 Limburgerhof (DE). **FISCHER, Rolf-Hartmuth** [DE/DE]; Bergstrasse 98, 69121 Heidelberg (DE).

**RÖSCH, Markus** [DE/DE]; Friedrich Ebert Strasse 115  
a, 55276 Oppenheim (DE). **STEIN, Frank** [DE/DE];  
Eduard-Jost-Strasse 12, 67098 Bad Dürkheim (DE).  
**RAHN, Ralf-Thomas** [DE/DE]; Cannabichstrasse 8,  
68167 Mannheim (DE). **WECK, Alexander** [DE/DE];  
Buttstädter Strasse 9, 67251 Freinsheim (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-  
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CATALYTIC COATING FOR THE HYDROGENATION OF MALEIC ANHYDRIDE AND RELATED COMPOUNDS  
TO GIVE  $\gamma$ -BUTYROLACTONE, TETRAHYDROFURAN AND DERIVATIVES THEREOF

(54) Bezeichnung: SCHALENKATALYSATOR FÜR DIE HYDRIERUNG VON MALEINSÄUREANHYDRID UND  
VERWANDTEN VERBINDUNGEN ZU  $\gamma$ -BUTYROLACTON UND TETRAHYDROFURAN UND DERIVATEN DAVON

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst for the hydrogenation of  $C_4$  dicarboxylic acids and/or derivatives thereof, preferably maleic anhydride, in the gas phase, characterised in that said catalyst comprises 5 to 100 wt %, preferably 40 to 90 wt % copper oxide and 0 to 95 wt %, preferably 10 to 60 wt % of one or more metals, or compounds thereof, from the group comprising Al, Si, Zn, Pd, La, Ce, elements of groups III A to VIII A and of groups I A and II A as active mass and said mass is deposited on an inert support in the form of a thin layer.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Katalysator für die Hydrierung von  $C_4$ -Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten, vorzugsweise Maleinsäureanhydrid, in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Katalysator 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-% Cu-Oxid und 0 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Metalle oder deren Verbindungen aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Zn, Pd, La, Ce, den Elementen der Gruppen III A bis VIII A sowie den Gruppen I A und II A als aktive Masse aufweist und diese Masse auf einem inerten Trägermaterial in Form einer dünnen Schicht aufgebracht ist.

WO 02/47815 A1

---

5                   **Schalenkatalysator für die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid  
und verwandten Verbindungen zu  $\gamma$ -Butyrolacton und  
Tetrahydrofuran und Derivaten davon**

---

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls  
alkylsubstituiertem  $\gamma$ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran durch katalytische Hydrierung in  
der Gasphase von Substraten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus  
Maleinsäure und Bernsteinsäure und Derivaten dieser Säuren. Darunter werden im  
15 Rahmen der vorliegenden Erfindung Ester und Anhydride verstanden, wobei diese ebenso  
wie die Säuren einen oder mehrere Alkylsubstituenten aufweisen können. Es wird ein  
Schalenkatalysator verwendet, der aus einem inerten Trägermaterial mit einer darauf  
angebrachten dünnen Schicht enthaltend Cu- und Al-Oxide besteht.

20 Die Herstellung von  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL) und Tetrahydrofuran (THF) durch  
Gasphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid (MSA) ist eine seit vielen Jahren bekannte  
Reaktion. Zur Durchführung dieser katalytischen Reaktion sind in der Literatur zahlreiche  
Katalysatorsysteme beschrieben. Diese sind zum großen Teil Cr-haltig. Je nach  
Zusammensetzung des Katalysators und den gewählten Reaktionsparametern werden mit  
25 derartigen Katalysatoren unterschiedliche Produktverteilungen erreicht.

Mögliche weitere Edukte zur Herstellung von GBL und THF sind neben MSA die  
Maleinsäure selbst, Bernsteinsäure und deren Anhydrid sowie die Ester dieser Säuren.  
Sollen GBL und THF hergestellt werden, die Alkylsubstituenten aufweisen, so bietet es  
30 sich an, von den vorstehend genannten Säuren, Estern und Anhydriden auch die  
entsprechend alkylsubstituierten Spezies zu verwenden.

In der US 3,065,243 ist ein Verfahren offenbart, bei dem Kupferchromit als Katalysator  
dient. Laut Beschreibung und Beispielen entstehen bei dieser Reaktionsführung noch  
35 beträchtliche Mengen an Bernsteinsäureanhydrid (BSA), das im Kreis gefahren werden

- 2 -

muß. Wie bekannt ist, treten dabei häufig verfahrenstechnische Probleme aufgrund der Kristallisation des BSA oder auch daraus entstehender Bernsteinsäure mit anschließender Verstopfung von Rohrleitungen auf.

- 5 Die Offenbarung von weiteren Kupferchromit-Katalysatoren zur Hydrierung von MSA findet sich zum Beispiel in den Druckschriften US 3,580,930, US 4,006,165, der EP-A 638 565 sowie der WO 99/38856. Laut Offenbarung lassen sich mit den dort beschriebenen Katalysatoren hohe Ausbeuten an GBL erzielen. THF wird jeweils nur in Spuren gebildet. Oftmals ist es jedoch so, daß höhere Mengen an THF aus mehreren Gründen erwünscht  
10 sind.

- Ein Verfahren, das dies gestattet, wird in der US 5,072,009 offenbart. Die gemäß diesem Patent verwendeten Katalysatoren entsprechen der allgemeinen Formel  $Cu_1Zn_bAl_cM_dO_x$ , in der M mindestens ein Element ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Gruppen IIA und IIIA, VA, VIII, Ag, Au, den Gruppen IIIB bis VIIB sowie Lanthaniden und Aktinoiden des Periodensystems der Elemente; b ist eine Zahl zwischen 0,001 und  
15 500, c eine Zahl zwischen 0,001 und 500 und d eine Zahl von 0 bis < 200 und x entspricht der Anzahl an Sauerstoffatomen, die nach den Valenzkriterien notwendig sind. Obwohl ausgesagt wird, daß die Katalysatoren entsprechend dieser Patentschrift kein Chrom enthalten müssen, werden in allen Beispielen chromhaltige Katalysatoren beschrieben.  
20 Nach diesen Beispielen wird eine maximale THF-Ausbeute von 96% erhalten, die Hydrierung wird bei Drücken von 20 bis 40 bar durchgeführt.

- Ein zweistufiges Katalysatorsystem zur Hydrierung von MSA ist in der Patentschrift US  
25 5,149,836 beschrieben. Der Katalysator für die erste Stufe ist chromfrei, der Katalysator für die zweite Stufe basiert auf Cu-Zn-Cr-Oxiden.

- Prinzipiell nachteilig an allen oben beschriebenen Katalysatorsystemen ist die Anwesenheit von Chromoxid, dessen Verwendung aufgrund der akuten Toxizität  
30 vermieden werden sollte. Auch derartige Cr-freie Katalysatorsysteme zur Herstellung von GBL durch Hydrierung von MSA sind im Stand der Technik beschrieben. Beispiele für derartige Katalysatorsysteme finden sich in den Druckschriften WO 99/35139 (Cu-Zn-Oxid), WO 95/22539 (Cu-Zn-Zr) sowie der US 5,122,495 (Cu-Zn-Al-Oxid). Alle diese Katalysatorsysteme ermöglichen hohe Ausbeuten an GBL, bis zu 98%, dabei wird die  
35 Bildung von THF jedoch nicht oder nur in Spuren beobachtet. Zwar läßt sich dessen

Bildung, wie bekannt ist, durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur oder längere Verweilzeiten im Reaktor begünstigen, gleichzeitig steigt jedoch auch der Anteil unerwünschter Nebenprodukte, beispielsweise Butanol, Butan, Ethanol oder Ethan.

- 5 Ein ausschließlich aus Cu- und Al-Oxiden aufgebauter Katalysator für die MSA-Gasphasenhydrierung zu GBL wird in der WO 97/24346 offenbart. Auch hier finden sich die gleichen Nachteile wie bei den im vorstehenden Absatz beschriebenen Druckschriften, nämlich nur untergeordnete Bildung von THF, die lediglich durch extreme Reaktionsbedingungen gesteigert werden kann.

10

Die Verwendung eines Katalysators mit prinzipiell gleicher Zusammensetzung wie in der WO 97/24346 beschrieben, nämlich basierend auf Cu-Al-Oxiden, wird auch in der JP 2 233 631 offenbart. Das Ziel dieser Erfindung liegt dabei darin, die Hydrierung von MSA so durchzuführen, daß als Hauptprodukte THF und 1,4-Butandiol neben nur geringen oder gar keinen Mengen GBL entstehen. Dieses wird dann durch die Verwendung der auf gemischten Cu-Al-Oxiden basierenden Katalysatoren sowie durch Einhalten bestimmter Reaktionsbedingungen erreicht. Typische, mit diesem Verfahren erhaltene Mischungen enthalten ca. 15 bis 20 Mol-% 1,4-Butandiol und 60 bis 80 Mol-% THF, wobei die Menge an THF sogar entsprechend einem Beispiel auf über 99 Mol-% gesteigert werden kann.

15

- 20 Dies wird dadurch erreicht, daß GBL als Lösungsmittel eingesetzt wird, und zwar in einem mehrfachen Überschuß. Wird dagegen ohne Lösungsmittel gearbeitet, sinken die Ausbeuten beträchtlich, auf Werte um 75%.

Alle die in den oben genannten Druckschriften offenbarten Katalysatoren weisen als  
25 gemeinsames Merkmal auf, daß sie einen einheitlichen Strukturaufbau besitzen. Dabei sind die vorliegenden Komponenten innig miteinander vermischt, wodurch die Struktur im wesentlichen homogen wird und der Katalysator keine größeren, unterschiedlich aufgebauten Bestandteile aufweist.

- 30 Die EP-A 0 404 408 dagegen offenbart einen Katalysator für die MSA-Hydrierung, dessen Aufbau prinzipiell anders ist als der Katalysatoren in den vorstehend genannten Referenzen. Das katalytisch aktive Material entspricht dabei im wesentlichen dem Material, das in der oben zitierten US 5,072,009 offenbart ist. Das Material wird dann auf einen im wesentlichen inerten, mindestens teilweise porösen, eine äußere Oberfläche aufweisenden Träger aufgetragen. Das katalytisch aktive Material haftet an der äußeren  
35

und inneren Oberfläche des Trägers. Im Gegensatz zu dem entsprechenden, nicht auf einem Träger angebrachten Katalysator, der als Hauptprodukt THF liefert, entsteht hierbei GBL als bevorzugtes Produkt. Auch hierbei enthalten sämtliche in den Beispielen verwendeten Katalysatoren Cr. Nachteilig ist hierbei auch die große Menge an gebildetem BSA.

Alle die in den vorstehend genannten Druckschriften beschriebenen Katalysatortypen weisen den Nachteil auf, daß sie noch eine große Menge an unerwünschtem Nebenprodukt liefern bzw. nur für die Herstellung eines der prinzipiell erwünschten Hauptprodukte THF und GBL einsetzbar sind. Häufig enthalten die Katalysatoren auch Cr.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, einen Katalysator für die Gasphasenhydrierung von Maleinsäure und/oder Bernsteinsäure und/oder den oben erwähnten Derivaten zur Verfügung zu stellen, der variabel zur Herstellung von gegebenenfalls substituiertem THF und/oder GBL einsetzbar ist. Der Katalysator soll dabei Cr-frei sein. Insbesondere soll dieser Katalysator unter entsprechenden Reaktionsbedingungen hohe Ausbeuten an THF mit gleichzeitig geringer Bildung von unerwünschtem Nebenprodukt ermöglichen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch einen Katalysator für die Hydrierung von C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Katalysator 5 bis 100 Gew.-% Cu-Oxid und 0 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Metalle oder deren Verbindungen aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Zn, La, Ce, den Elementen der Gruppe III A bis VIII A sowie der Gruppe I A und II A als aktive Masse aufweist und diese Masse auf einem inerten Trägermaterial in Form einer dünnen Schicht aufgebracht ist.

Die Gruppen des Periodensystems der Elemente werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung nach der alten IUPAC-Nomenklatur bezeichnet.

Unter dem Begriff C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und deren Derivate werden im Bezug auf die vorliegende Anmeldung verstanden Maleinsäure und Bernsteinsäure, die gegebenenfalls einen oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsubstituenten aufweisen sowie die Anhydride und Ester dieser gegebenenfalls alkylsubstituierten Säuren. Ein Beispiel einer solchen Säure ist Citraconsäure. Vorzugsweise wird MSA eingesetzt.

Die Aktivmasse eines erfindungsgemäßen Katalysators besteht aus an sich bekanntem Cu-Oxid, das optional eines oder mehrere weitere Metalle aus der vorstehend genannten Gruppe oder deren Verbindungen aufweisen kann. Vorzugsweise enthält die Aktivmasse  
5 kein Cr. Der Anteil an Cu-Oxid liegt bei Werten von 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-%. Das andere oder die anderen Metalle bzw. deren Verbindungen sind in Anteilen von 0 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% vorhanden. Es wurde beobachtet, daß sich die Aktivität des Katalysators mit steigendem Cu-Oxid-Anteil prinzipiell erhöht. Der Katalysator enthält in der Aktivmasse vorzugsweise noch eines oder  
10 mehrere weitere Metalle aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Zn, La, Ce, den Elementen der Gruppen IIIA bis VIIIA sowie den Gruppen IA und IIA oder eine Verbindung dieser Metalle enthalten, wobei die Verbindung vorzugsweise ein Oxid ist. Vorzugsweise wird als ein weiteres Metall ein Metall aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Ti, Zn, Zr, Pd, La und/oder Ce oder eine Verbindung davon, vorzugsweise ein Oxid, eingesetzt.

15 Es ist mehr bevorzugt, das weitere Metall aus Pd, Zn, Zr und/oder Al oder deren Verbindungen auszuwählen. In dieser bevorzugten Ausführungsform liegt die Menge an Cu-Oxid bei Werten von 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 bis 90 Gew.-%, die Menge an Pd-, Zn-, Zr-, und/oder Al-Oxid beträgt 90 bis 10 Gew.-%, insbesondere 60 bis 10 Gew.-%.  
20 Wenn neben Cu-Oxid noch eines der genannten Metalle oder eine Verbindung davon vorliegt, ist es bevorzugt, wenn dies Al oder Aluminiumoxid ist. In diesem Fall sind dann entweder keine weiteren oder lediglich ein weiteres Metall oder eine Verbindung davon vorhanden. Ist noch ein weiteres Metall vorhanden, ist dies vorzugsweise Pd oder ein Oxid davon. Der erfindungsgemäße Katalysator besteht also, neben gegebenenfalls den üblichen  
25 Verunreinigungen, insbesondere aus Cu und Al oder den Oxiden davon oder Cu, Al und Pd oder den Oxiden davon, wobei beide Ausführungsformen gleichberechtigt sind. Der gemischte, erfindungsgemäß verwendete Katalysator kann die jeweiligen Metalle in Form eines Salzes, vorzugsweise des Oxids, oder in elementarer Form enthalten. Diese entstehen insbesondere unter einer reduzierenden Wasserstoffatmosphäre. Wenn der Katalysator die  
30 vorstehend erwähnten Metalle oder Verbindungen davon enthält, sind vorzugsweise keine weiteren Bestandteile außer gegebenenfalls den üblichen dem Fachmann bekannten Verunreinigungen enthalten.

Die Aktivmasse wird auf an sich bekannte Weise dargestellt, beispielsweise durch  
35 Ausfällen der entsprechenden Metallcarbonate und/oder Hydroxide in wässriger Lösung,

- 6 -

Waschen, Trocknen und Calcinieren. Die Metallcarbonate oder Hydroxide sind beispielsweise durch Lösen der entsprechenden Metallsalze in Wasser und Zugabe von Sodaauflösung erhältlich. Als Metallsalze kommen beispielsweise Nitrate, Sulfate, Chloride, Acetate oder Oxalate zum Einsatz. Die Masse wird dann auf dem Träger in üblicher Weise  
5 aufgebracht, beispielsweise indem das pulverige Oxidgemisch in einer Rührtrommel in Anwesenheit eines Binders oder Klebers mit dem Träger vermischt wird. Es ist auch möglich, den Träger mit Precursor-Substanzen der Aktivmasse, beispielsweise den erwähnten Carbonaten, Nitraten, Oxalaten oder Hydroxiden der jeweiligen Metalle zu behandeln. Die jeweiligen Metallverbindungen können dabei vermischt und in einem  
10 Arbeitsschritt oder auch nacheinander aufgebracht werden. Dieser vorbehandelte Träger wird dann einer Wärmebehandlung zur Herstellung der Aktivmasse unterzogen.

Es ist schließlich auch möglich, den Katalysator herzustellen, indem die pulverige Aktivmasse und der Träger im Wasser oder einer organischen Flüssigkeit suspendiert und  
15 das Wasser oder die organische Flüssigkeit bis zur Trockenheit, beispielsweise durch Erwärmen, entfernt werden.

Der Anteil der Aktivmasse an der Gesamtmasse des Katalysators liegt bei Werten von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%. Im Fall des Überschreitens dieser Werte  
20 wird ein Verhalten erreicht, das sich demjenigen eines Vollkatalysators mit der gleichen Aktivmassenzusammensetzung annähert. Bei zu niedrigem Gehalt an Aktivmasse ist dagegen eine zu niedrige Aktivität bezogen auf die Raumerfüllung des Katalysators festzustellen.

25 Materialien, die sich zur Herstellung des Trägers eignen, sind dabei an sich bekannte, nicht poröse Trägermaterialien. Die Träger sollten dabei eine Oberfläche von  $< 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$  sowie eine Porosität von  $< 0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$  aufweisen. Gegenüber porösen Trägern, die beispielsweise entsprechend der EP-A 404 408 verwendet werden, erreicht man derart eine höhere mechanische Stabilität sowie ein höheres Schlüßgewicht des Katalysators. Zudem existiert  
30 keine Grenze, oberhalb derer der Träger aufgrund der Beladung des gesamten Porenvolumens keine Aktivmasse mehr aufnehmen kann. Beispiele geeigneter Trägermaterialien umfassen Aluminiumoxid, Sinterkorund (hochgeglühtes  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), Aluminiumsilikate wie beispielsweise Mullit, Magnesiumsilikate wie beispielsweise Steatit, Magnesium-Aluminium-Silikate wie beispielsweise Cordierit, Glas,  
35 Siliciumcarbid, Siliciumdioxid, Stahl und andere, dem Fachmann bekannte keramische



- 7 -

Materialien. Der Träger ist inert. Eine raue Oberfläche des Trägermaterials erleichtert gegebenenfalls das Anhaften der Aktivmasse. Vorzugsweise ist das Trägermaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Steatit, Mullit, Cordierit, Siliciumcarbid und hochgeglühtem Aluminiumoxid. Insbesondere ist das Trägermaterial Steatit.

5

Das Trägermaterial wird vor dem Beschichten in geeignete, als Träger dienende Formkörper gebracht. Die Geometrie dieses inerten Formkörpers und somit des resultierenden, erfindungsgemäßen Schalenkatalysators ist nicht kritisch. Geeignet sind beispielsweise Kugeln, Sattelformen, Voll- und Hohlzylinder.

- 10 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen aufgrund der Verwendung nicht poröser Träger und des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens eine spezifische Struktur auf. Dabei befindet sich die Aktivmasse in Form einer dünnen, zusammenhängenden Schicht auf der äußeren Oberfläche des Trägers. Im Träger selbst befindet sich in Ermangelung von Poren und aufgrund des gewählten Beschichtungsverfahrens keine Aktivmasse.

15

Für die Umsetzung der Reaktion sind Reaktoren, in denen der Katalysator als Festbett angeordnet ist, geeignet. Besonders bevorzugt sind Rohrbündelreaktoren, um die bei der Reaktion frei werdende Wärme günstig abzuführen. MSA wird verdampft und mit einem Wasserstoff enthaltenden Gasstrom durch den Reaktor geleitet. Bevorzugt ist ein Gemisch

20 mit hohem Wasserstoffgehalt. In einigen Fällen wirkt sich die Zuführung anderer gasförmiger Komponenten, wie Wasserdampf, Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Methan, Ethan oder n-Butan oder Kohlenmonoxid, günstig auf die Selektivität, Aktivität oder Langzeitstabilität aus.

- 25 Die Konzentration des MSA liegt bei 0,1 bis 5 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 2 Vol.-%. Bei wesentlich höheren MSA-Konzentrationen kondensiert MSA im Reaktor aus und belegt den Katalysator mit einem Flüssigkeitsfilm. Wesentlich geringere Konzentrationen als die vorstehend angegebenen sind prinzipiell möglich, jedoch würden diese die Raum-Zeit-Ausbeute verringern und das Verfahren unnötig verteuern. Die Temperatur der
- 30 Reaktion wird auf Werte von 150 bis 400°C, vorzugsweise 200 bis 300°C, eingestellt. Höhere Temperaturen begünstigen die Bildung von Nebenprodukten, tiefere Temperaturen führen zu einem unnötigen Aktivitätsverlust des Katalysators. Der Druck wird auf Werte von 0,5 bis 50 bar, vorzugsweise 1 bis 10 bar eingestellt. Die GHSV (Gas Hourly Space Velocity = Volumenstrom des Reaktionsgases bei Normalbedingungen bezogen auf das
- 35 Katalysatorschüttvolumen) wird so eingestellt, daß ein vollständiger MSA-Umsatz erreicht

wird. Dies erleichtert die Aufarbeitung des Produktgemisches und erspart die Rückführung von nicht umgesetztem MSA. Die GHSV liegt bei 10 bis 50 000 h<sup>-1</sup>, vorzugsweise zwischen 100 und 10.000 h<sup>-1</sup>. Durch Variation der GHSV läßt sich die Produktverteilung steuern. Das Produktgemisch kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren getrennt  
5 werden. Bevorzugt wird mindestens ein Teil des nicht umgesetzten Wasserstoffs im Kreis gefahren und damit erneut in der Hydrierung eingesetzt.

Generell wird der Katalysator vor dem Einsatz in die Reaktion einer Aktivierung, im allgemeinen einer Wasserstoffvorbehandlung, unterzogen. Dadurch wird die aktive  
10 Katalysatorspezies hergestellt. Dies geschieht durch ein teilweises Reduzieren der in der Katalysatormischung vorhandenen Oxide zum elementaren Metall, das in der erfindungsgemäßen katalytischen Reaktion aktiv ist.

Es hat sich gezeigt, daß durch Variation der Reaktionsparameter die Bildung der  
15 gewünschten Endprodukte gesteuert werden kann. Dies sind insbesondere Druck, Temperatur und GHSV. So läßt sich generell bei hohen Werten von Druck und Temperatur sowie niedrigen GHSV-Werten eine erhöhte, teils auch ausschließliche Bildung von THF feststellen. Dagegen führen niedrige Druck- und Temperaturwerte und hohe GHSV-Werte zur vermehrten Bildung von GBL.

20 Der erfindungsgemäße Katalysator besitzt eine ausreichende Standzeit. Für den Fall, daß die Aktivität und/oder Selektivität des Katalysators dennoch im Laufe seiner Betriebszeit sinken sollte, kann er durch dem Fachmann bekannte Maßnahmen regeneriert werden. Hierzu zählt eine reduktive Behandlung des Katalysators im Wasserstoffstrom bei erhöhter  
25 Temperatur. Gegebenenfalls kann der reduktiven Behandlung eine oxidative vorausgehen. Hierbei wird die Katalysatorschüttung mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch, beispielsweise Luft, bei erhöhter Temperatur durchströmt. Weiterhin besteht die Möglichkeit, den Katalysator mit einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Methanol, THF oder GBL, zu waschen und anschließend durch einen Gasstrom zu  
30 trocknen.

Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen erläutert.

**Beispiel 1****Herstellen eines erfindungsgemäßen Schalenkatalysators**

## a) Herstellung der Aktivmasse

5

In einem beheizbaren und mit Rührwerk ausgestatteten Fälltopf werden 1,5l Wasser vorgelegt und auf 80°C erwärmt. In dieses Fällgefäß werden im Verlauf einer Stunde eine Metallsalzlösung bestehend aus 877g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  und 1472 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 2000 ml Wasser und gleichzeitig eine 20 Gew.-% Sodalösung unter Rühren zudosiert. Die Sodadosierung wird so gewählt, daß sich im Fällgefäß ein pH-Wert von 6 einstellt. Nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung wird weiter Sodalösung zudosiert, bis im Fällgefäß ein pH-Wert von 8 erreicht ist und weitere 15 min bei diesem pH-Wert gerührt. Der Gesamtverbrauch an Sodalösung liegt bei 5,5 kg. Die gebildete Suspension wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Washwasser kein Nitrat (<25 ppm) mehr enthält. Der Filterkuchen wird zunächst bei 120°C getrocknet und anschließend bei 600°C calciniert.

10

15

## b) Herstellung des Schalenkatalysators

20

500 ml oberflächlich aufgerauhter Steatit-Kugeln des Durchmessers 4 – 5 mm (Fa. Chemtech) werden in einer Tränktrommel vorgelegt und mit 10 ml Wasser/Glycerin-Gemisch (3:1) besprüht. Anschließend werden 170 g der auf eine Korngröße von <100µm gemahlene Aktivmasse und weitere 140 ml des Wasser-Glycerin-Gemisches kontinuierlich zugegeben, so daß der Träger homogen mit Pulver belegt wird. Der beschichtete Träger wird zunächst bei 120°C für 2h und dann bei 300°C für 2h unter Luftzirkulation getrocknet.

25

30 **Beispiel 2****Herstellen eines erfindungsgemäßen Schalenkatalysators**

500 ml oberflächlich aufgerauhter Steatit-Kugeln des Durchmessers 2-3 mm (Fa. Chemtech) werden in einer Tränktrommel vorgelegt und mit 15 ml Wasser/Glycerin-Gemisch (3:1) besprüht. Anschließend werden 163 g der auf eine Korngröße von < 100 µm

35

- 10 -

gemahlenen Aktivmasse aus Beispiel 1 und weitere 150 ml des Wasser-Glycerin-Gemisches kontinuierlich zugegeben, so daß der Träger homogen mit Pulver belegt wird. Der beschichtete Träger wird zunächst bei 120°C für 2 h und dann bei 300°C für 2 h unter Luftzirkulation getrocknet.

5

### **Beispiel 3**

#### **Herstellen eines erfindungsgemäßen Schalenkatalysators**

- 10 500 ml oberflächlich aufgerauhter Steatit-Kugeln des Durchmessers 2-3 mm (Fa. Chemtech) werden in einer Tränktrammel vorgelegt und mit 15 ml Wasser/Glycerin-Gemisch (3:1) besprüht. Anschließend werden 433 g der auf eine Korngröße von < 100 µm gemahlenen Aktivmasse aus Beispiel 1 und weitere 370 ml des Wasser-Glycerin-Gemisches kontinuierlich zugegeben, so daß der Träger homogen mit Pulver belegt wird.
- 15 Der beschichtete Träger wird zunächst bei 120°C für 2 h und dann bei 300°C für 2 h unter Luftzirkulation getrocknet.

### **Beispiel 4**

#### **Herstellen eines erfindungsgemäßen Schalenkatalysators**

##### **a) Herstellung der Aktivmasse**

- 220 g der Aktivmasse aus Beispiel 1a werden unter Rühren mit 273 ml einer wässrigen Palladiumnitratlösung (Edelmetallgehalt: 2,2 g Pd) versetzt und intensiv
- 25 durchmischt. Das feuchte Produkt wird zunächst bei 100 °C getrocknet und anschließend bei 350 °C calciniert.

##### **b) Herstellung des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators**

- 30 500 ml oberflächlich aufgerauhter Steatit-Kugeln des Durchmessers 4-5 mm (Fa. Chemtech) werden in einer Tränktrammel vorgelegt und mit 12 ml Wasser/Glycerin-Gemisch (3:1) besprüht. Anschließend werden 170 g der auf eine Korngröße von < 100 µm gemahlenen Aktivmasse aus Beispiel 4a und weitere 140 ml des Wasser/Glycerin-Gemisches kontinuierlich zugegeben, so dass der Träger homogen

- 11 -

mit Pulver belegt wird. Der beschichtete Träger wird bei zunächst 120 °C für 2 h unter Luftzirkulation getrocknet.

## 5 **Beispiel 5**

### **Herstellen eines erfindungsgemäßen Schalenkatalysators**

#### a) Herstellung einer erfindungsgemäßen Aktivmasse

- 10 100 g der Aktivmasse aus Beispiel 1a werden unter Rühren mit 124 ml einer wässrigen Palladiumnitratlösung (Edelmetallgehalt: 11,1 g Pd) versetzt und intensiv durchmischt. Das feuchte Produkt wird zunächst bei 100 °C getrocknet und anschließend bei 450 °C calciniert.

15

#### b) Herstellung des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators

- 20 500 ml oberflächlich aufgerauhter Steatit-Kugeln des Durchmessers 4-5 mm (Fa. Chemtech) werden in einer Tränktrommel vorgelegt und mit 15 ml Wasser/Glycerin-Gemisch (3:1) besprüht. Anschließend werden 153 g der auf eine Korngröße von < 100 µm gemahlene Aktivmasse aus Beispiel 1a und weitere 135 ml des Wasser/Glycerin-Gemisches kontinuierlich zugegeben, so dass der Träger homogen mit Pulver belegt wird. Danach wird die Beschichtung fortgesetzt mit 17 g der auf
- 25 eine Korngröße von < 100 µm gemahlene Aktivmasse aus Beispiel 5a und weiteren 15 ml des Wasser/Glycerin-Gemisches. Der beschichtete Träger wird bei zunächst 120 °C für 2 h und dann bei 300 °C für 2 h unter Luftzirkulation getrocknet.

## 30 **Beispiel 6**

### **Herstellen eines erfindungsgemäßen Schalenkatalysators**

#### a) Herstellung der Aktivmasse

- 12 -

In einem beheizbaren und mit Rührwerk ausgestatteten Fälltopf werden 2,7 l Wasser und 224 g Böhmit (Pural SB, Fa. Condea, ca. 72%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt) vorgelegt und auf 50°C erwärmt. In dieses Fällgefäß werden im Verlauf einer halben Stunde 2500 ml einer Metallsalzlösung enthaltend 993 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und 1187 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und gleichzeitig eine 20 Gew.-% Sodalösung unter Rühren zudosiert. Die Sodadosierung wird so gewählt, daß sich im Fällgefäß ein pH-Wert von 6,2 einstellt. Der Verbrauch an Sodalösung liegt bei 4,6 kg. Die gebildete Suspension wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser kein Nitrat (< 25 ppm) mehr enthält. Der Filterkuchen wird zunächst bei 120°C getrocknet und anschließend bei 300°C calciniert.

b) Herstellung des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators

500 ml oberflächlich angerauhter Steatit-Kugeln des Durchmessers 4-5 mm (Fa. Chemtech) werden in einer Tränktrommel vorgelegt und mit 10 ml Wasser/Glycerin-Gemisch (3:1) besprüht. Anschließend werden 170 g der auf eine Korngröße von < 200 µm gemahlene Aktivmasse aus Beispiel 6a und weitere 125 ml des Wasser-Glycerin-Gemisches kontinuierlich zugegeben, so daß der Träger mit Pulver belegt wird. Der beschichtete Träger wird zunächst bei 120°C für 2 h und dann bei 300°C für 2 h unter Luftzirkulation getrocknet.

**Beispiel 7**

25 **Herstellen eines erfindungsgemäßen Schalenkatalysators**

a) Herstellung der Aktivmasse

Die Präparation aus Beispiel 6a wird wiederholt mit dem Unterschied, daß das Material bei 800°C calciniert wird.

b) Herstellung des Schalenkatalysators

500 ml oberflächlich aufgerauhter Steatit-Kugeln des Durchmessers 4-5 mm (Fa. Chemtech) werden in einer Tränktrommel vorgelegt und mit 10 ml Wasser/Glycerin-

- 13 -

- Gemisch (3:1) besprüht. Anschließend werden 170 g der auf eine Korngröße von < 200 µm gemahlene Aktivmasse aus Beispiel 7a und weitere 50 ml des Wasser-Glycerin-Gemisches kontinuierlich zugegeben, so daß der Träger homogen mit Pulver belegt wird. Der beschichtete Träger wird zunächst bei 120°C für 2 h und dann bei 300°C für 2 h unter Luftzirkulation getrocknet.

### **Beispiel 8**

#### **10 Herstellen eines erfindungsgemäßen Schalenkatalysators**

- 500 ml oberflächlich aufgerauhter Steatit-Kugeln des Durchmessers 4-5 mm (Fa. Chemtech) werden in einer Tränktrammel vorgelegt und mit 10 ml Wasser/Glycerin-Gemisch (3:1) besprüht. Anschließend werden 285 g der auf eine Korngröße von < 200 µm gemahlene Aktivmasse aus Beispiel 7a und weitere 70 ml des Wasser-Glycerin-Gemisches kontinuierlich zugegeben, so daß der Träger homogen mit Pulver belegt wird. Der beschichtete Träger wird zunächst bei 120°C für 2 h und dann bei 300°C für 2 h unter Luftzirkulation getrocknet.

#### **20 Beispiel 9**

##### **Hydrieren von Maleinsäureanhydrid**

- 200 ml des Katalysators aus Beispiel 1 (Gesamtmasse 216,1 g) werden in einen Rohrreaktor gefüllt. Der Reaktor ist temperiert und wird von oben nach unten mit dem Reaktionsgas durchströmt. MSA wird als Schmelze in einen bei 200°C betriebenen Verdampfer gepumpt, wo es in einem Wasserstoffstrom verdampft und dann durch den Reaktor geleitet wird. Der Druck im Reaktor betrug 5 bar. Die GHSV wurde durch Variation des Volumenstroms durch den Reaktor so eingestellt, daß ein vollständiger MSA-Umsatz erzielt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

- 30 Vor dem Einspeisen des MSA-Wasserstoffgemisches wurde der Katalysator einer Wasserstoffvorbehandlung unterzogen. Dazu wurde zunächst der Reaktor mit 200 NL/h Stickstoff bei Atmosphärendruck gespült und gleichzeitig innerhalb einer Stunde auf eine Temperatur in der Katalysatorschüttung von 180°C aufgeheizt. Danach wurde der Stickstoffvolumenstrom auf 950 NL/h erhöht und zusätzliches 50 NL/h Wasserstoff

- 14 -

eingespeist. Dabei wurde eine leichte Temperaturerhöhung in der Katalysatorschüttung auf etwa 250°C beobachtet. Nachdem die Temperatur in der gesamten Katalysatorschüttung auf 190°C abgekühlt war, wurde der Stickstoffvolumenstrom allmählich auf 500 NI/h erniedrigt und der Wasserstoffstrom auf 500 NI/h erhöht. Schließlich wurde der Stickstoffvolumenstrom abgeschaltet und der Wasserstoffstrom auf 600 NI/h angehoben.

#### **Beispiel 10**

##### **10 Hydrieren von Maleinsäureanhydrid**

Beispiel 7 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß 200 ml des Katalysators aus Beispiels 2 eingesetzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

##### **15 Beispiel 11**

##### **Hydrieren von Maleinsäureanhydrid**

Beispiel 7 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß 200 ml des Katalysators aus Beispiel 3 eingesetzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

20

#### **Beispiel 12**

##### **Hydrieren von Maleinsäureanhydrid**

Beispiel 9 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 200 ml des Katalysators aus Beispiel 4 eingesetzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

25

#### **Beispiel 13**

##### **30 Hydrieren von Maleinsäureanhydrid**

Beispiel 9 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 200 ml des Katalysators aus Beispiel 5 eingesetzt werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben.

35



**Beispiel 14****Hydrieren von Maleinsäureanhydrid**

- Beispiel 9 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß 200 ml des Katalysators aus  
5 Beispiel 6 eingesetzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

**Beispiel 15****Hydrieren von Maleinsäureanhydrid**

- 10 Beispiel 9 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß 200 ml des Katalysators aus  
Beispiel 7 eingesetzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

**Beispiel 16**

- 15 **Hydrieren von Maleinsäureanhydrid**

Beispiel 9 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß 200 ml des Katalysators aus  
Beispiel 8 eingesetzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

- 20 **Vergleichsbeispiel 1**

**Herstellung eines Vergleichskatalysators**

- 400 g der Aktivmasse aus Beispiel 1 werden auf eine Korngröße von <1 mm zerkleinert,  
mit 3 Gew.-% Graphitpulver versetzt, intensiv durchmischt und zu Tabletten von 3mm  
25 Durchmesser und 3 mm Höhe verpreßt.

**Vergleichsbeispiel 2**

- 30 Beispiel 9 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß 100 ml des Vollkatalysatos aus  
Vergleichsbeispiel 1 eingesetzt wurden. Die Ergebnisse der katalytischen Tests sind in  
Tabelle 1 angegeben.

- 16 -

Tabelle 1

| Beispiel                       | Katalysator                                       | Experiment | GHSV<br>[h <sup>-1</sup> ] | T<br>[°C] | C <sup>o</sup> <sub>MSA</sub><br>[Vol.-%] | S <sub>BZA</sub><br>[mol.-%] | S <sub>GBL</sub><br>[mol.-%] | S <sub>THF</sub><br>[mol.-%] | S <sub>Nebenprod</sub><br>[mol.-%] |
|--------------------------------|---------------------------------------------------|------------|----------------------------|-----------|-------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| 9                              | Schalen-<br>katalysator<br>Beispiel 1             | 9.1        | 1000                       | 270       | 1,2                                       | 0                            | 0                            | 95,9                         | 4,1                                |
|                                |                                                   | 9.2        | 1000                       | 257       | 0,7                                       | 0                            | 0                            | 96,3                         | 3,7                                |
|                                |                                                   | 9.3        | 1500                       | 270       | 1,1                                       | 11,1                         | 85,2                         | 3,7                          | 0                                  |
| 10                             | Schalen-<br>katalysator<br>Beispiel 2             | 10.1       | 1000                       | 270       | 1,2                                       | 0                            | 0                            | 94,8                         | 6,2                                |
|                                |                                                   | 10.2       | 1250                       | 268       | 1,1                                       | 10,2                         | 80,7                         | 8,3                          | 0,7                                |
| 11                             | Schalen-<br>katalysator<br>Beispiel 3             | 11.1       | 1000                       | 270       | 1,2                                       | 0                            | 0                            | 92,7                         | 7,3                                |
|                                |                                                   | 11.2       | 3000                       | 270       | 2,0                                       | 0                            | 37,6                         | 55,1                         | 7,3                                |
| 12                             | Schalen-<br>katalysator<br>Beispiel 4             | 12.1       | 2000                       | 250       | 1,2                                       | 0                            | 0                            | 95,0                         | 5,0                                |
| 13                             | Schalen-<br>katalysator<br>Beispiel 5             | 13.1       | 2000                       | 245       | 1,2                                       | 0                            | 4,6                          | 91,5                         | 3,9                                |
| 14                             | Schalen-<br>katalysator<br>Beispiel 6             | 14.1       | 1000                       | 270       | 1,2                                       | 0,3                          | 89,7                         | 8,3                          | 1,7                                |
| 15                             | Schalen-<br>katalysator<br>Beispiel 7             | 15.1       | 1000                       | 270       | 1,2                                       | 0,1                          | 0,5                          | 95,4                         | 4,0                                |
|                                |                                                   | 15.2       | 1000                       | 260       | 1,0                                       | 7,4                          | 84,9                         | 7,7                          | 0                                  |
| 16                             | Schalen-<br>katalysator<br>Beispiel 8             | 16.1       | 1000                       | 270       | 1,4                                       | 3,5                          | 88,7                         | 7,8                          | 0                                  |
|                                |                                                   | 16.2       | 1000                       | 270       | 1,2                                       | 0,2                          | 0                            | 95,9                         | 3,9                                |
| Ver-<br>gleichs-<br>Beispiel 2 | Voll-<br>katalysator<br>Vergleichs-<br>beispiel 1 | 1x         | 2500                       | 270       | 1,0                                       | 0,1                          | 0,5                          | 88,9                         | 10,5                               |
|                                |                                                   | 2x         | 5400                       | 230       | 0,2                                       | 0                            | 2,3                          | 86,9                         | 10,2                               |
|                                |                                                   | 3x         | 5100                       | 290       | 1,0                                       | 0                            | 0,2                          | 84,5                         | 14,3                               |
|                                |                                                   | 4x         | 6000                       | 250       | 1,1                                       | 42,3                         | 51,9                         | 5,4                          | 0,4                                |

C<sup>o</sup><sub>MSA</sub> = Eingangskonzentration MSAS<sub>xxx</sub> = Selektivität des jeweiligen Produkts

- 17 -

Aus Tabelle 1 ist zu erkennen, daß der Schalenkatalysator bei vergleichbarer Temperatur und MSA-Eingangskonzentration eine höhere THF-Selektivität liefert als der Vollkatalysator aus der gleichen Aktivmasse (Experiment 9.1 und 1x). Die Aktivität des Schalenkatalysators bezogen auf das Volumen der Schüttung ist etwas geringer, es kann  
5 beim Vollkatalysator eine höhere GHSV eingestellt werden. Durch Palladium-Dotierung der Schalenkatalysatoren kann das Aktivitätsniveau von nicht dotierten Vollkatalysatoren erreicht werden. Auch ohne Dotierung wiegt der Vorteil höherer Selektivität erheblich stärker, da die Mehrkosten für Katalysator und einem größeren Reaktor bei den Gesamtverfahrenskosten zu vernachlässigen sind. Andererseits liefert der  
10 Schalenkatalysator bei einer nur leichten Erhöhung der GHSV hohe GBL-Ausbeuten, ohne daß gleichzeitig große Mengen BSA gebildet werden (Experiment 9.3). Selbst durch Variation der Temperatur der GHSV- oder MSA-Konzentration kann aber die THF-Selektivität beim Vollkatalysator nicht über 80% gesteigert werden (Experiment 1x, 2x, 3x). Es ist daher mit dem Schalenkatalysator ein wesentlich flexiblerer Produktmix THF-  
15 GBL einzustellen als mit dem Vollkatalysator. Dieser liefert eine wesentlich geringere GBL-Ausbeute bei gleichzeitig vermehrter BSA-Bildung (Experiment 4x).

**Patentansprüche**

- 5
1. Katalysator für die Hydrierung von C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten, vorzugsweise Maleinsäureanhydrid, in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Katalysator 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-% Cu-Oxid und 0 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Metalle oder deren Verbindungen aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Zn, La, Ce, den Elementen der Gruppen III A bis VIII A sowie den Gruppen I A und II A als aktive Masse aufweist und diese Masse auf einem inerten Trägermaterial in Form einer dünnen Schicht aufgebracht ist.
- 10
- 15 2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere oder die weiteren Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Ti, Zn, Zr, Pd, La und/oder Ce oder einer Verbindung davon, vorzugsweise eines Oxids, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Pd, Zn, Zr und/oder Al oder eines Oxids davon, wobei dieses zu 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und das Cu-Oxid zu 90 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-% vorliegt.
- 20
3. Katalysator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator CuO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie gegebenenfalls als weitere Komponente Pd oder eine Verbindung davon aufweist oder aus den genannten Komponenten besteht.
- 25
4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial eine Oberfläche von < 0,5 m<sup>2</sup>/g und eine Porosität von < 0,05 cm<sup>3</sup>/g aufweist.
- 30
5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Sinterkorund, Aluminiumsilikaten, Magnesiumsilikaten, Magnesium-Aluminium-Silikaten, Glas, Siliciumcarbid, Siliciumdioxid und Stahl, vorzugsweise Steatit, Mullit, Cordierit, Siliciumcarbid und Sinterkorund, insbesondere Steatit.

- 19 -

6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dessen Aktivmasse bezogen auf die Katalysator-Gesamtmasse 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%, beträgt.
- 5 7. Verfahren zur Hydrierung von C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten, vorzugsweise Maleinsäureanhydrid, in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in Gegenwart eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 6 durchgeführt wird, vorzugsweise die GHSV bei Werten von 10 bis 50.000 h<sup>-1</sup>, insbesondere 100 bis 10.000 h<sup>-1</sup>, liegt.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur bei Werten von 150 bis 400°C, vorzugsweise 200 bis 300°C und der Druck während der Reaktion bei Werten von 0,5 bis 50 bar, vorzugsweise 1 bis 10 bar, liegt.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an C<sub>4</sub>-Dicarbonsäure oder dessen Derivat bei Werten von 0,5 bis 5 Vol.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2 Vol.-%, liegt.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die gewünschte Aktivmasse hergestellt und mittels an sich bekannter Verfahren auf einem geeigneten Träger aufgebracht wird oder Precursor-Verbindungen der entsprechenden Aktivmasse mittels an sich bekannter Verfahren auf das Trägermaterial aufgebracht und die Precursor-Verbindungen in die Aktivmasse überführt werden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.  
 PCT/EP 01/14387

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

 IPC 7 B01J23/72 B01J23/76 B01J23/80 B01J23/83 B01J23/89  
 C07D307/08 C07D307/32 C07D315/00 B01J23/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                          | Relevant to claim No. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X          | DE 196 23 413 A (BASF AG)<br>18 December 1997 (1997-12-18)<br>page 7, line 62 -page 8, line 4; examples;<br>tables<br>----- | 1,4-6,10              |
| X          | EP 0 714 700 A (BASF AG)<br>5 June 1996 (1996-06-05)<br>example VS1<br>examples S1-S6<br>-----                              | 1,4-6,10              |
| X          | US 4 259 211 A (ENGERT GERD-JUERGEN ET AL)<br>31 March 1981 (1981-03-31)<br>-----                                           | 1,4-6,10              |
| X          | example 1; table 1                                                                                                          | 1,4-6,10              |
| X          | examples 2-9; table 1<br>-----                                                                                              | 1,5,6,10              |
|            | -/-                                                                                                                         |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 'E' earlier document but published on or after the international filing date  
 'L' document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
 'Z' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 April 2002

Date of mailing of the international search report

29/04/2002

 Name and mailing address of the ISA  
 European Patent Office, P.O. Box 5816 Patentlaan 2  
 NL - 2200 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl,  
 Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Holzwarth, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 01/14387

| G.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                       |                       |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category *                                           | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                    | Relevant to claim No. |
| X                                                    | WO 99 35139 A (CASTIGLIONI GIAN LUCA<br>;LONZA SPA (IT); FUMAGALLI CARLO (IT))<br>15 July 1999 (1999-07-15)<br>cited in the application<br>page 1, line 3-5; claim 1<br>page 4, line 3-10<br>page 3, line 28 -page 4, line 1<br>----- | 1,2,7-9               |
| X                                                    | EP 0 404 408 A (STANDARD OIL CO OHIO)<br>27 December 1990 (1990-12-27)<br>cited in the application<br>examples 1,3; tables 1,3<br>page 7, line 2 - line 3<br>-----                                                                    | 1,4,6-9               |
| X                                                    | WO 97 24346 A (AKZO NOBEL NV ;BERGFELD<br>MANFRED JOSEF (DE); UIHLEIN KURT (DE))<br>10 July 1997 (1997-07-10)<br>cited in the application<br>abstract; claims 1,5,7<br>page 13<br>-----                                               | 1-3,7                 |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.  
 PCT/EP 01/14387

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 19623413                               | A | 18-12-1997          | DE 19623413 A1             | 18-12-1997          |
|                                           |   |                     | AU 3169997 A               | 07-01-1998          |
|                                           |   |                     | WO 9747387 A1              | 18-12-1997          |
| EP 0714700                                | A | 05-06-1996          | DE 4442346 A1              | 30-05-1996          |
|                                           |   |                     | CA 2163834 A1              | 30-05-1996          |
|                                           |   |                     | CN 1131583 A               | 25-09-1996          |
|                                           |   |                     | CZ 9503112 A3              | 16-07-1997          |
|                                           |   |                     | DE 59503258 D1             | 24-09-1998          |
|                                           |   |                     | EP 0714700 A2              | 05-06-1996          |
|                                           |   |                     | ES 2119293 T3              | 01-10-1998          |
|                                           |   |                     | JP 8252464 A               | 01-10-1996          |
|                                           |   |                     | SG 33603 A1                | 18-10-1996          |
|                                           |   |                     | US 6169214 B1              | 02-01-2001          |
|                                           |   |                     | US 5677261 A               | 14-10-1997          |
|                                           |   |                     | US 5910608 A               | 08-06-1999          |
| US 4259211                                | A | 31-03-1981          | DE 2626887 A1              | 22-12-1977          |
|                                           |   |                     | BE 855741 A1               | 16-12-1977          |
|                                           |   |                     | CA 1095491 A1              | 10-02-1981          |
|                                           |   |                     | FR 2354812 A1              | 13-01-1978          |
|                                           |   |                     | GB 1576389 A               | 08-10-1980          |
|                                           |   |                     | JP 1326164 C               | 16-07-1986          |
|                                           |   |                     | JP 52153889 A              | 21-12-1977          |
|                                           |   |                     | JP 59008178 B              | 23-02-1984          |
|                                           |   |                     | NL 7706647 A               | 20-12-1977          |
| WO 9935139                                | A | 15-07-1999          | IT MI980021 A1             | 09-07-1999          |
|                                           |   |                     | AU 2515399 A               | 26-07-1999          |
|                                           |   |                     | WO 9935139 A1              | 15-07-1999          |
|                                           |   |                     | EP 1047687 A1              | 02-11-2000          |
|                                           |   |                     | JP 2002500221 T            | 08-01-2002          |
|                                           |   |                     | US 6297389 B1              | 02-10-2001          |
| EP 0404408                                | A | 27-12-1990          | US 5055599 A               | 08-10-1991          |
|                                           |   |                     | AT 95727 T                 | 15-10-1993          |
|                                           |   |                     | CA 2018370 A1              | 23-12-1990          |
|                                           |   |                     | CN 1048172 A               | 02-01-1991          |
|                                           |   |                     | CN 1071421 A , B           | 28-04-1993          |
|                                           |   |                     | DE 69003883 D1             | 18-11-1993          |
|                                           |   |                     | DE 69003883 T2             | 10-02-1994          |
|                                           |   |                     | DK 404408 T3               | 14-02-1994          |
|                                           |   |                     | EP 0404408 A1              | 27-12-1990          |
|                                           |   |                     | ES 2045810 T3              | 16-01-1994          |
|                                           |   |                     | JP 3026340 A               | 04-02-1991          |
| WO 9724346                                | A | 10-07-1997          | CA 2240133 A1              | 10-07-1997          |
|                                           |   |                     | WO 9724346 A1              | 10-07-1997          |
|                                           |   |                     | EP 0882032 A1              | 09-12-1998          |
|                                           |   |                     | JP 2000502685 T            | 07-03-2000          |
|                                           |   |                     | US 6075153 A               | 13-06-2000          |
|                                           |   |                     | US 6008375 A               | 28-12-1999          |
|                                           |   |                     | ZA 9610436 A               | 24-06-1997          |



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Adenzeichen  
PCT/EP 01/14387

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                            |                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| <b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b><br>IPK 7 B01J23/72 B01J23/76 B01J23/83 B01J23/89<br>C07D307/08 C07D307/32 C07D315/00 B01J23/78                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                            |                                                       |
| Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                            |                                                       |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b><br>Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>IPK 7 B01J C07D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                            |                                                       |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                            |                                                       |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)<br>EPO-Internal                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                            |                                                       |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                            |                                                       |
| Kategorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                         | Betr. Anspruch Nr.                                    |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | DE 196 23 413 A (BASF AG)<br>18. Dezember 1997 (1997-12-18)<br>Seite 7, Zeile 62 -Seite 8, Zeile 4;<br>Beispiele; Tabellen | 1,4-6,10                                              |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | EP 0 714 700 A (BASF AG)<br>5. Juni 1996 (1996-06-05)<br>Beispiel VS1<br>Beispiele S1-S6                                   | 1,4-6,10                                              |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | US 4 259 211 A (ENGERT GERD-JUERGEN ET AL)<br>31. März 1981 (1981-03-31)<br>Beispiel 1; Tabelle 1                          | 1,4-6,10                                              |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Beispiele 2-9; Tabelle 1                                                                                                   | 1,4-6,10<br>1,5,6,10                                  |
| -/-                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                            |                                                       |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie         </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                            |                                                       |
| <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen in Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*C* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung einer Besatzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem besprochenen Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsmäßiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsmäßiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*S* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div> |                                                                                                                            |                                                       |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                            | Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts |
| 23. April 2002                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                            | 29/04/2002                                            |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5616 Patentkanal 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax. (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                            | Bevolmächtigter Beauftragter<br><br>Holzwarth, A      |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCI/EP 01/14387

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | WO 99 35139 A (CASTIGLIONI GIAN LUCA<br>;LONZA SPA (IT); FUMAGALLI CARLO (IT))<br>15. Juli 1999 (1999-07-15)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 1, Zeile 3-5; Anspruch 1<br>Seite 4, Zeile 3-10<br>Seite 3, Zeile 28 -Seite 4, Zeile 1<br>----- | 1,2,7-9            |
| X          | EP 0 404 408 A (STANDARD OIL CO OHIO)<br>27. Dezember 1990 (1990-12-27)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Beispiele 1,3; Tabellen 1,3<br>Seite 7, Zeile 2 - Zeile 3<br>-----                                                                         | 1,4,6-9            |
| X          | WO 97 24346 A (AKZO NOBEL NV ;BERGFELD<br>MANFRED JOSEF (DE); UHLEIN KURT (DE))<br>10. Juli 1997 (1997-07-10)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Zusammenfassung; Ansprüche 1,5,7<br>Seite 13<br>-----                                                | 1-3,7              |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abzeichen  
PCI/EP 01/14387

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie                                                                                                                                                                   | Datum der<br>Veröffentlichung                                                                                                                                        |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| DE 19623413 A                                       | 18-12-1997                    | DE 19623413 A1<br>AU 3169997 A<br>WO 9747387 A1                                                                                                                                                     | 18-12-1997<br>07-01-1998<br>18-12-1997                                                                                                                               |
| EP 0714700 A                                        | 05-06-1996                    | DE 4442346 A1<br>CA 2163834 A1<br>CN 1131583 A<br>CZ 9503112 A3<br>DE 59503258 D1<br>EP 0714700 A2<br>ES 2119293 T3<br>JP 8252464 A<br>SG 33603 A1<br>US 6169214 B1<br>US 5677261 A<br>US 5910608 A | 30-05-1996<br>30-05-1996<br>25-09-1996<br>16-07-1997<br>24-09-1998<br>05-06-1996<br>01-10-1998<br>01-10-1996<br>18-10-1996<br>02-01-2001<br>14-10-1997<br>08-06-1999 |
| US 4259211 A                                        | 31-03-1981                    | DE 2626887 A1<br>BE 855741 A1<br>CA 1095491 A1<br>FR 2354812 A1<br>GB 1576389 A<br>JP 1326164 C<br>JP 52153889 A<br>JP 59008178 B<br>NL 7706647 A                                                   | 22-12-1977<br>16-12-1977<br>10-02-1981<br>13-01-1978<br>08-10-1980<br>16-07-1986<br>21-12-1977<br>23-02-1984<br>20-12-1977                                           |
| WO 9935139 A                                        | 15-07-1999                    | IT MI980021 A1<br>AU 2515399 A<br>WO 9935139 A1<br>EP 1047687 A1<br>JP 2002500221 T<br>US 6297389 B1                                                                                                | 09-07-1999<br>26-07-1999<br>15-07-1999<br>02-11-2000<br>08-01-2002<br>02-10-2001                                                                                     |
| EP 0404408 A                                        | 27-12-1990                    | US 5055599 A<br>AT 95727 T<br>CA 2018370 A1<br>CN 1048172 A<br>CN 1071421 A ,B<br>DE 69003883 D1<br>DE 69003883 T2<br>DK 404408 T3<br>EP 0404408 A1<br>ES 2045810 T3<br>JP 3026340 A                | 08-10-1991<br>15-10-1993<br>23-12-1990<br>02-01-1991<br>28-04-1993<br>18-11-1993<br>10-02-1994<br>14-02-1994<br>27-12-1990<br>16-01-1994<br>04-02-1991               |
| WO 9724346 A                                        | 10-07-1997                    | CA 2240133 A1<br>WO 9724346 A1<br>EP 0882032 A1<br>JP 2000502685 T<br>US 6075153 A<br>US 6008375 A<br>ZA 9610436 A                                                                                  | 10-07-1997<br>10-07-1997<br>09-12-1998<br>07-03-2000<br>13-06-2000<br>28-12-1999<br>24-06-1997                                                                       |